Partie n° : 2
BELMAATI

Diagramme des phases.
(système binaire)

I_ Definitions:

1) Notion de phase:

Par definition, tte partie homogène d'un système constitue une phase, on entend par partie homogène tte les parties du sys qui possedent les m̂ propriétés physiques et Chimiques macroscopiques.

La phase dont laquelle se trouve un corps depend de T et P. Par exemple peut être liquefié en augmentant P à T = cte, aussi un solide peut fondre en Chauffant à P = cte.

Si on a un composé qui est un mélange de 2 corps purs, on peut avoir pr certaines Conditions de T et P plusieurs phases. Cohabitents ; par exemple on peut avoir de 2 poudres (2 fases ≠tes) . un melange liquide-gaz aérosol, un melange liq-Liq (emilission).

les champs sous lesquels, on retrouvent les Constituants ds les ≠ domaines de T et P sont representés parce qu'on appelle diagramme de phase

2) Notion de variance :

la variance ou degré de liberté d'un système est le nbre minimum de paramètres necessaires pour le definir, Càd pr préciser les phases en présence et leurs Composition

Pr un Sys Comprenant (n) independent de Composés et φ fases, La variance est donné par :

$$V = n - \varphi + 2$$

le nbre de constituants independants (n) est egale au nbre de corps présent ds le système diminué des nbres de réactions chimiques independentes effectives reliants ces Corps.

Pr le nbre (φ) ts les gaz sont miscibles ; plusieurs gaz ne forme qu'une seule phase 2 liquide sont tantôt miscible (une seule phase) tantôt non miscible (2 phase).

le plus souvent de 2 phases solides → 2 phases distinctes.

le nbre (2) de la relation, signifie qu'on fait intervenir que 2 variables physiques (T et P) pr définir le système.

Si le sys peut être modifier par d'autres grandeurs physiques (Champ magnétique...) il faut en tenir compte.

3 constituants

Exp : $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ $\quad \vartheta = (3-1) - 3 + 2 = 1.$

1 réaction

Càd le sys ne possède, pour définir l'eq qu'un seul paramètre variable si on fixe la T, le sys est parfaitement déterminer par la P et proportion des divers constituants sont réduites.

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} \Rightarrow \vartheta = (3-1) - 2 + 2 = 2$$

Il faut déterminer 2 paramètre indépendants, crée parmi la composit° et P pr définir totalement le système.

II - Diagramme de phase d'un corps pur :

Les diagramme des phases les plus simples, conservent un corps pur, avec pr variables T et P, les autres variables souvent utilisés sont : L'enthalpie, entropie, le volume massique ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituants un mélange.

Un corps pur se présente sous une ou +eurs de ces phases : solide, liquide et gazeux, en fonction des condition de P et T. Généralement un corps pur existe sous une seule phase pr une P et T données sauf :

* en point triple, où les 3 phases coexistent à T et P données.
* Pr un couple (P, T), correspondant à un changement d'état ou transition de phase, soit :

a) entre 2 phases solides : (transformation entre 2 variétés allotropique exp. selon la T et P, le fer peut cristaliser sous forme C.C (Fe α) ou CFC (Fe γ).

b) entre une phase solide et une phase liquide : (Fusion, solidification)

c) entre " " " " vapeur (gaz) : Sublimation, condensation)

d) entre " liquide " " : vaporisation, liquifaction.

Lorsque ttes les phases presentés correspondent à des etats physiques differentes on parle parfois de diagramme changement d'etat.

diagramme de phase d'un Corps pur.

diagramme de phase d'eau

diagramme de phase de CO_2
CO_2 se sublime à -78°C à P = 1 atm

diag. de phase de soufre
Il montre l'existance de 2 variétés alotropiques orthorombique et de le monoclinique.

III Les solutions solides:

Une solution est en general liquide, on dit que 2 liqs sont miscible totalement lorsqu'il donne une seule phase homogène (exp: eau + alcool). on peut etendre cette notion en solide (les metaux) dans le cas d'un alliages, si on porte 2 metaux à T trés elevé jusqu'à ce qu'ils soient fondus (liq), on observe +eurs conditions:

- miscibilité totale (une seule phase; exp: Ni-Cu)
- " nulle (2 phases separées du faite de leurs densité, exp: Al-Pd).
- " partielle (un peu de A dissous dans B ou bien l'inverse).

Si on dimunie Lentement, T la temperature, il passe à un etat solide, et on peu avoir +eurs Cas:

- miscibilité totale à l'etat solide, on obtient alors une solution solide
- " nulle: 2 solide séparés
- " partielle: solution solide.

Cette notation de solution solide à été appliqué initialement pr les metaux

on classe les solution solides en 2 :

→ solution solide intertielle : (ou d'insert°).

" " par substitut° : substitution

1) Solution solide d'insert° :

□ □ □ □ + · · · · Ⓡ □ □ □ □

ABx

A + B

les atomes de un solide B viennent s'installer dans les ~~interst°~~ interstices c.à.d., ds les cavités disponibles entre les atomes du solvants A, Ces solutions ne sont possibles que si le diametre des individus B <<< celui des cavités disponibles ds les réseaux Cristallins ds les solvants A. La formule du solution obtenue est ABx

x depend de la nature de A, des rapports $\frac{r}{R}$ (avec r = le rayon de l'atome inseré (B) et R celui de liant de metal) plus ce rapport est grand, plus miscibilité est faible

2) Solution solide de substitution :

□ □ □ □ + · · · · Ⓡ □ □ · □

interstices.

r/R

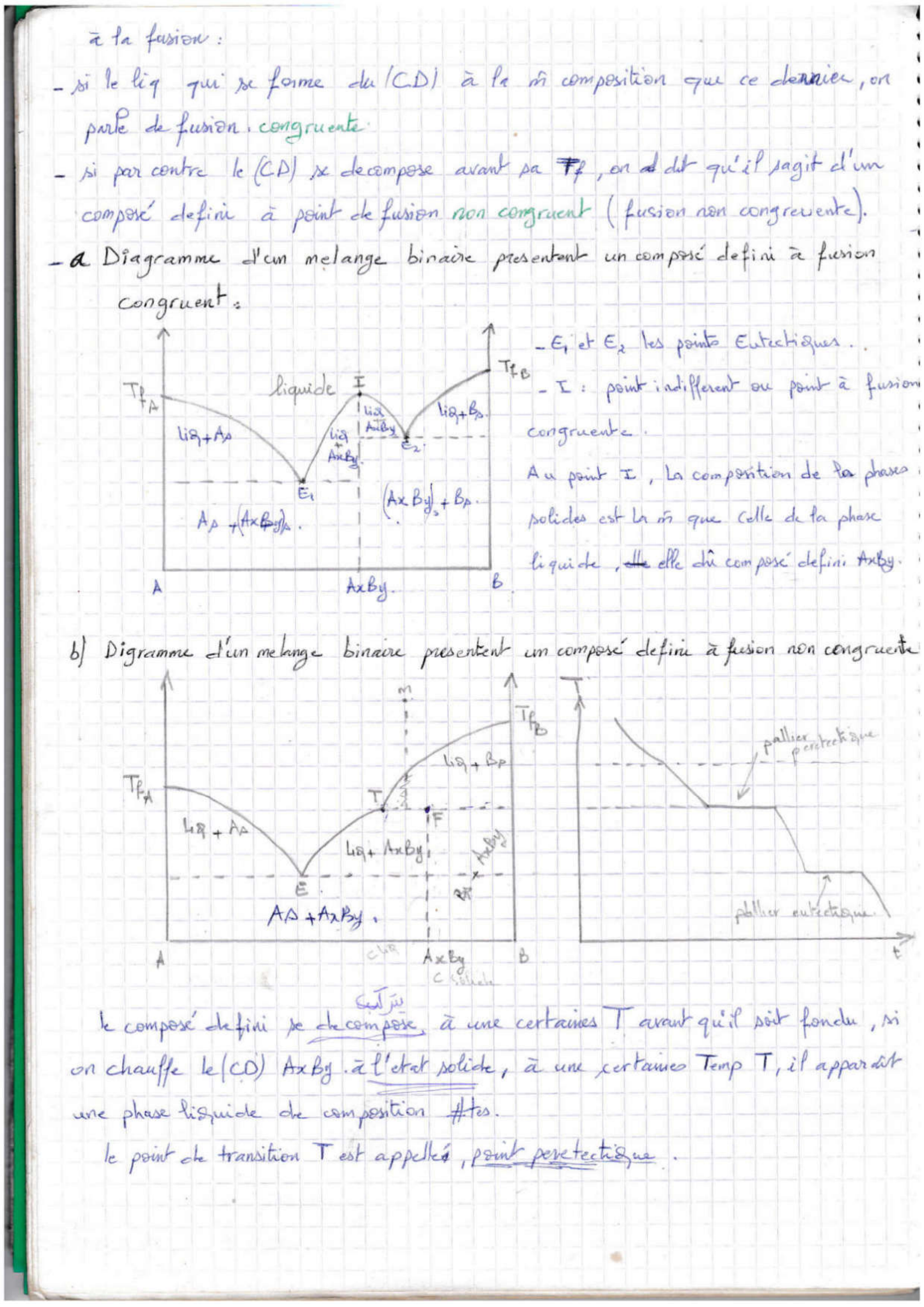
A + B

Les atomes de B viennent prendre la place (ou substitués) les atomes A ds le reseau Cristallin ; La formule de cette solution est. $A_{x-1}B_x$

1er Cas : solution solide totale entre A et B.

Expimentalement, on observe, pour qu'il y ait miscibilité réciproque complète de A ds B et B ds A, il faut qu'un certains nbres de conditions soient respectés

- les 2 composés A et B cristallisent ds le m̄ système Cristallin
- les diamètres de composés A et B sont voisins.
- les valence ou degré d'oxydation de A et B sont les m̄
- ~~tout~~ tout ecart à ces 3 conditions fait apparaître, fait naître la non miscibilité reciproque.



à la fusion :

- si le liq qui se forme du (CD) à la m̃ composition que ce dernier, on parle de fusion congruente.
- si par contre le (CD) se decompose avant sa Tf, on dit qu'il sagit d'un composé defini à point de fusion non congruent (fusion non congrevente).

- a Diagramme d'un melange binaire presentent un composé defini à fusion congruent :

- E_1 et E_2 les points Eutectiques.
- I : point indifferent ou point à fusion congruente.

Au point I, la composition de la phases solides est la m̃ que celle de la phase liquide, elle du composé defini AxBy.

b) Digramme d'un melange binaire presentent un composé defini à fusion non congruente

le composé defini se decompose, à une certaines T avant quil soit fondu, si on chauffe le (CD) AxBy à l'etat solide, à une certaines Temp T, il apparait une phase liquide de composition ≠tes.

le point de transition T est appellé, point peretectique.

- 4ème Type de diagramme : il conserne les solutions solides.

4-1/ Cas où A et B sont totalement miscibles à l'etat solide :

soit un melange de 2 constituants A et B solides L'un dans L'autre en Hte proportion en phase solide, leurs temperature de fusion sont respectivement T_{fA} et T_{fB}

le diagramme type est le suivant :

Liq, Liquidus, Liq + solide, solidus, solution homogene $A_{1-x}B_x$, T_{fA}, T_{fB}, A pur, B pur, M, T, temp

expression de La composition :

* on peut L'exprimer en fract° molaire : $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ $(x_A + x_{B=1})$.
* en % ponderaux $C_B = [B] = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100$.
* en % atomique (ou en % molaire).

on definie :

- le liqudus, au dessut de Cette courbe, le produit est entierement liquide. c'est Le liqudus : La composition du liquide qu'est à l'equilibre avec un solide à une temperature donneé.
- le solidus : en dessout de cette courbe, le produit et solide, le soludus defin La composition d'un solide qu'est en équilibre avec un liquide à une T do
- entre Liqudus et soludus, on a un melange solide liquide.

* Règles des moments chimique :

T, M, K, N, Π, L, O, T_M, T_{fA}, T_{fB}, A, m_1, m, m_2, B, composit° massique

si on fait un refroidissement du liquide à partir m,

- Au point K : liq et solide (2 phases)
- Au " Π, on a un eq entre un liq et solide de composition donneé à partir L
La composition de liq est donneé par le point N

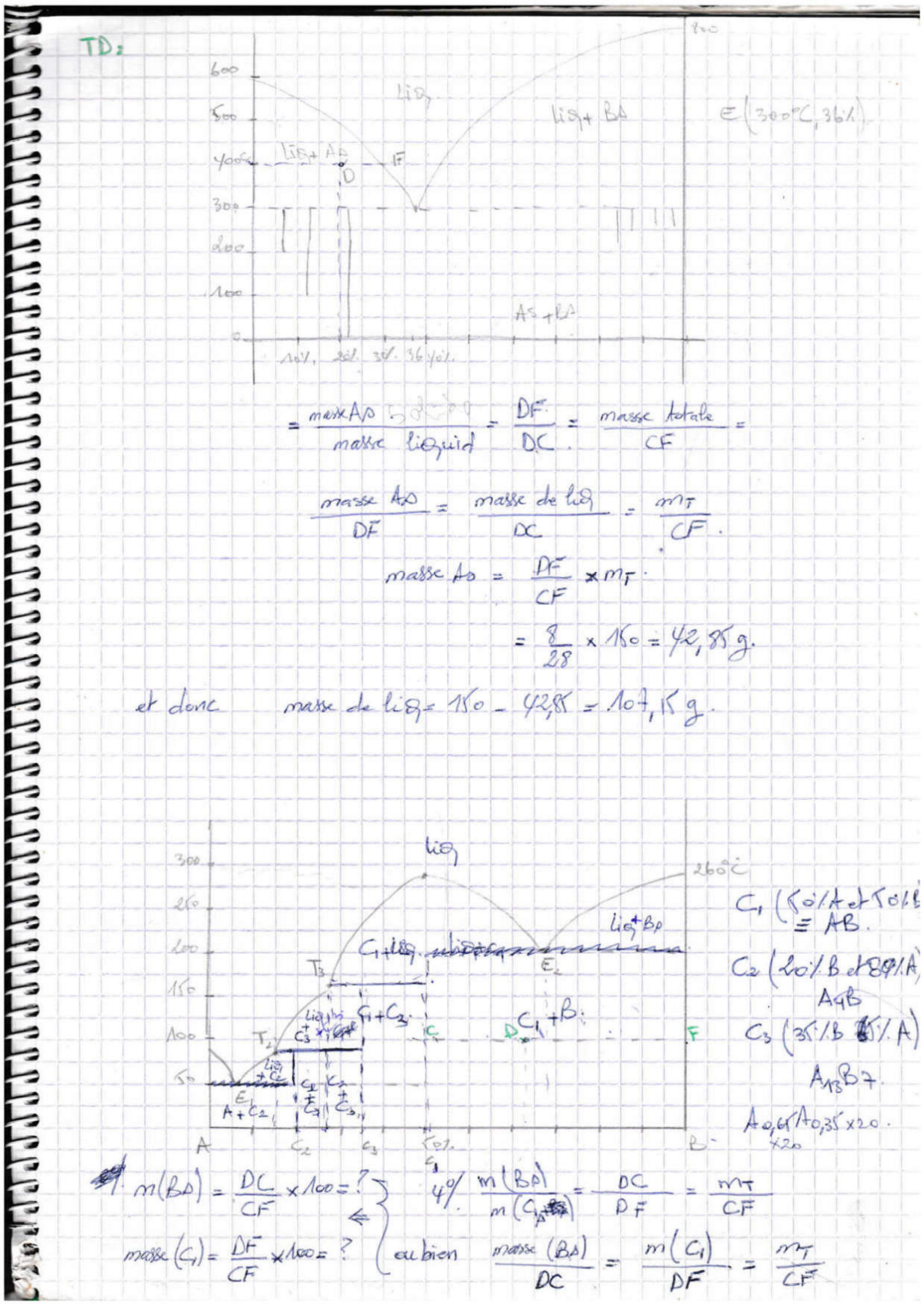
* à T_M on a : $\frac{\text{masse de liq}}{\text{masse du sol}} = \frac{ML}{MN}$

→ 4-2) A et B ne sont pas totalement Miscibles.

exp: Cr – Ni
Au – Ni
Fe – Cr.

* Domaine I : une seule phase liquide homogène
* " II : 2 phases solides : solut° solide de B ds A dont la composition est donnée par la courbe XY + SS de A ds B dont la composition est donnée la courbe X'Y'
* " III : 2 phases. 1 phase liquide saturée en A + SS de B ds A.
* " IV : " " " B + SS de A ds B.
* " V : 1 phase solide, SS de B ds A.
* " VI : " " SS de A ds B.

si on refroidie le liq de composit° M à partir A, ils apparaissent les cristaux de β au point b la solidification de β est totale, ensuite on refroidie β jusqu'au C en ce point, on obtient des cristaux α dont la composit° est donnée par la perpendiculaire au point d.



$$= \frac{\text{masse } A_s}{\text{masse liquid}} = \frac{DF}{DC} = \frac{\text{masse totale}}{CF} =$$

$$\frac{\text{masse } A_s}{DF} = \frac{\text{masse de liq}}{DC} = \frac{m_T}{CF}.$$

$$\text{masse } A_s = \frac{DF}{CF} \times m_T$$

$$= \frac{8}{28} \times 150 = 42,85\ g.$$

et donc masse de liq $= 150 - 42,85 = 107,15\ g$.

C_1 (50% A et 50% B) $\equiv AB$.

C_2 (20% B et 80% A) A_4B

C_3 (35% B 65% A)

$A_{13}B_7$

$A_{0,65}B_{0,35} \times 20$

4% $\frac{m(B_s)}{m(C_1)} = \frac{DC}{DF} = \frac{m_T}{CF}$

$m(B_s) = \frac{DC}{CF} \times 100 = ?$

masse $(C_1) = \frac{DF}{CF} \times 100 = ?$ $\Leftarrow$ ou bien $\frac{\text{masse }(B_s)}{DC} = \frac{m(C_1)}{DF} = \frac{m_T}{CF}$